

BEST AVAILABLE COPY

9/5/1

008169246 WPI Acc No: 90-076249 11

XRAM Acc No: C90-033370

Organic-clay cpds. prodn. - by wet-milling clay minerals with long-chain amine(s) and/or salts of corresp. ammonium or quat. ammonium cpds.

Patent Assignee: (BERG-) BERGAKAD FREIBERG

Author (inventor): HOFMANN H; WEDEKIND M; SCHWARZ J; KRAETSCH D; KROPP E; LANGE M; GROSS S; SCHRAMM U; SCHOMBURG J

Number of Patents: 001

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week
DD 272287	A	891004	9011 (Basic)

Priority Data (CC, No, Date): DD 316043 (880525);

Abstract (Basic): DD 272287

Organic-clay cpds (I) are produced by wet-milling clay mineral-contg materials (II) with long-chain amines and/or salts of the corresp ammonium or quat ammonium cpds (III). (II) contains montmorillonite or consists of Friedlander clay; (II) is graded, pref with a hydrocyclone classifier, and the suspension of the fine particles obtd (below 10, pref below 2 microns) is used in the reaction; (III) are ammonium salts or quat ammonium cpds contg an above 8C hydrocarbon chain, or corresp amines which are reacted with (II) which has been first converted into the H(+) form; (III) are used as solns in organic, water-miscible solvents, pref EtOH or MeOH.

USE/ADVANTAGE - (I) are useful as thixotropic agents in the dyestuff and paint industries, drilling fluids, foundry moulding sand binders, fillers for plastics, etc. The process is simple and produces (I) with a high swelling power in organic solvents. @5pp Dwg.No.0/0@

File Segment: CPI

Derwent Class: A60; G01; H01; M22;

Int Pat Class: C01B-033/26

Manual Codes (CPI/A-N): A08-M06; A08-R06B; G02-A03; H01-B06; M22-A03

Plasdoc Key Serials: 0205 0206 0220 0069 0228 2199 2207 2218 2284 2326

Polymer Fragment Codes (AM):

\*101\* 014 03& 06- 15- 20- 229 250 26- 308 310 339 360 368 386 515 546

721 724

Chemical Fragment Codes (MO):

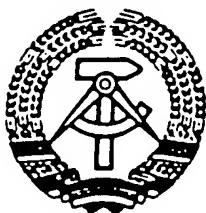
\*99\*

Derwent Registry Numbers: 1949-S; 1949-U; 5034-S; 5034-U

BEST AVAILABLE COPY

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 272 287 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 01 B 33/26

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WPC 01 B / 316 043 4

(22) 25.05.88

(44) 04.10.89

(71) Bergakademie Freiberg, Direktorat für Forschung, Akademiestraße 6, Freiberg, 9200, DD

(72) Hofmann, Hans, Prof. Dr. sc. nat., DD; Wedekind, Maria, Dr.-Ing., DD; Schwarz, Jörg, DD; Kraetsch, Dieter, Dipl.-Ing., DD; Kropp, Erhard, Dr. rer. nat., DD; Lange, Marion, Dipl.-Chem., DD; Groß, Stephan, Dr. rer. nat., verstorben; Schramm, Udo, Dipl.-Ing., DD; Schomburg, Joachim, Dr. sc. nat., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Organo-Clay-Verbindungen aus tonmineralhaltigen Rohstoffen

(55) Organo-Clay-Verbindungen, tonmineralhaltige Rohstoffe, Amine, Ammoniumverbindungen, Thixotropiermittel, Naßmühle

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Organo-Clay-Verbindungen mit sehr hoher Quellfähigkeit aus tonmineralhaltigen Rohstoffen und organischen Ammoniumsalzen oder Aminen. Diese Organo-Clay-Verbindungen werden als Thixotropiermittel in der Farben- und Lackindustrie, als Bohrspülungszusatz oder als Formsandbinder in der Gießereiindustrie eingesetzt, können aber auch als Füllstoff in der Plast- und Elastindustrie Anwendung finden. Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Organo-Clay-Verbindungen mit hohem Quellvermögen aus verfügbaren tonmineralhaltigen Rohstoffen und organischen Ammoniumverbindungen bzw. Aminen zu entwickeln, das sich gegenüber den bekannten Verfahren durch geringeren Einsatz von Material, weniger Verfahrensstufen und höhere Leistung auszeichnet. Dabei sollen die organischen Substanzen in fester oder wenigstens in pastöser Form den Tonmineralsuspensionen zugesetzt werden können. Erfindungsgemäß wird die technische Aufgabe dadurch gelöst, daß die Umsetzung der tonmineralhaltigen Rohstoffe mit den organischen Verbindungen in Gegenwart einer flüssigen Phase in Naßmühlen durchgeführt wird.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

**BEST AVAILABLE COPY****Patentanspruch:**

1. Verfahren zur Herstellung von Organo-Clay-Verbindungen aus tonmineralhaltigen Rohstoffen und langketigen Aminen und/oder Salzen der entsprechenden Ammoniumverbindungen und/oder Salzen der entsprechenden Quartärverbindungen, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung der tonmineralhaltigen Rohstoffe mit den organischen Stoffen in einer Naßmühle durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß montmorillonithaltige Rohstoffe eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß Friedländer Ton eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß der tonmineralhaltige Rohstoff einer Klassierung unterworfen wird und die Fraktion  $< 10\mu\text{m}$ , vorzugsweise  $< 2\mu\text{m}$ , mit den organischen Stoffen umgesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 und 4, gekennzeichnet dadurch, daß der tonmineralhaltige Rohstoff in einem Hydrozyklon klassiert und die den Feinkornanteil enthaltende Suspension mit den organischen Stoffen umgesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als organische Stoffe Ammoniumsalze und/oder quartäre Ammoniumverbindungen, die eine Kohlenwasserstoffkette mit mehr als 8 C-Atomen enthalten, eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die tonmineralhaltigen Rohstoffe zunächst in die  $\text{H}^+$ -Form überführt werden und dann mit Aminen, die mindestens eine Kohlenwasserstoffkette mit mehr als 8 C-Atomen enthalten, umgesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die organischen Stoffe in organischen, mit Wasser mischbaren, Lösungsmitteln, vorzugsweise in Ethanol oder Methanol, gelöst eingesetzt werden.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Organo-Clay-Verbindungen mit sehr hoher Quellfähigkeit aus tonmineralhaltigen Rohstoffen und organischen Ammoniumsalzen oder Aminen. Diese Organo-Clay-Verbindungen werden als Thixotropiermittel in der Farben- und Lackindustrie, als Bohrspülungszusatz oder als Formsandbinder in der Gießereiindustrie eingesetzt, können aber auch als Füllstoff in der Plast- und Elastindustrie Anwendung finden.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Tonminerale sind in der Lage, mit vielen organischen Stoffen Verbindungen zu bilden. Von technischer Bedeutung sind besonders Verbindungen, die aus monorillonitischen Tonmineralen und organischen Ammoniumverbindungen, die mindestens eine Kohlenwasserstoffkette mit mehr als 8 C-Atomen enthalten, bestehen. Diese Organo-Clay-Verbindungen stellen eine neue Verbindungsklasse dar, die in der Natur nicht vorkommt.

Aufgrund ihrer Eigenschaften, besonders der Eigenschaft, in nichtwässrigen Lösungsmitteln zu quellen und dadurch Sole oder Gele mit hoher Viskosität und teilweise thixotropen Verhalten zu bilden, werden sie in vielen Industriezweigen eingesetzt. Sie werden unter den Handelsnamen Bentone und Igegel auf den Markt gebracht.

Die technische Herstellung (Ullmann's Enzyklopädie der techn. Chemie Band 21, 4., neubearbeitete und erweiterte Auflage, Verlag Chemie Weinheim/Bergstr.) erfolgt größtenteils in der Weise, daß aus montmorillonithaltigen Rohstoffen zunächst sehr feindisperse Fraktionen abgetrennt werden, die hauptsächlich aus Montmorillonit bestehen. Dazu wird eine wässrige Suspension hergestellt, aus der zunächst nichttonige Verunreinigungen durch Sedimentation oder Zentrifugation abgetrennt werden. Liegen die montmorillonitischen Bestandteile nicht in der Na-Form vor, erfolgt meist eine Na-Belegung durch Behandlung mit Soda. Wenn man hochwertige Organo-Clay-Verbindungen herstellen will, schließt sich eine weitere Klassierung an. Diese kann zweckmäßigerverweise in einem Hydrozyklon erfolgen. Die Trennwirkung ist um so größer, je geringer der Feststoffgehalt der Ausgangssuspension ist. Verwendet man sehr dünne Suspensionen, ist es erforderlich, den Hydrozyklonüberlauf vor der weiteren Verarbeitung einzuhängen. Da dies meist durch Eindampfen erfolgen muß, bedeutet das einen sehr energieaufwendigen Prozeß.

Von den eingesetzten Rohstoffen können im allgemeinen nur etwa 50% für die Herstellung der Organo-Clay-Verbindungen verwendet werden. Der Rest wird meistens verworfen.

Trotz der oben beschriebenen, aufwendigen Vorbehandlung liefern viele Rohstoffe nur Organo-Clay-Verbindungen mit relativ geringen Quellvermögen. Man hat deshalb versucht, die Aufbereitung zu intensivieren, z. B. durch Einsatz von Apparaten, die die besonders intensive mechanische Bearbeitung bewirken, wie z. B. Turbolöser. Die verunreinigten Suspensionen (Feststoffgehalt 0,01–0,1 kg/kg) werden bei Temperaturen zwischen 50 und 90°C mit dem organischen Produkt umgesetzt. Das erfolgt meist in der Weise, daß aus dem organischen Ammoniumsalz eine wässrige Lösung hergestellt wird, die dann der Tonmineralsuspension zugesetzt wird. Da es sich bei der Bildung der Organo-Clay-Verbindungen um einen Ionenaustausch zwischen flüssiger und fester Phase handelt, ist eine intensive Durchmischung erforderlich, was meist durch intensives Rühren erreicht werden soll.

Da die benötigten organischen Verbindungen in Wasser sehr schwer löslich sind, verwendet man im allgemeinen sehr verdünnte Lösungen dieser Produkte (Gehalt an organischer Substanz weniger als 10 g/l). Man kann die organische Substanz auch zunächst in organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln, wie z.B. Alkoholen, auflösen und diese Lösungen der Tonmineralsuspension zusetzen.

Nach Ablauf der Umsetzung werden die gebildeten Organo-Clay-Verbindungen abfiltriert bzw. abzentrifugiert, gewaschen und bei 60–70°C getrocknet. Die Trocknung wird meist so durchgeführt, daß die getrockneten Produkte noch einen Restwassergehalt von 2–3% aufweisen. Das Endprodukt wird schließlich auf die erforderliche Feinheit aufgemahlen.

Der Ionenaustausch kann auch in organischen Systemen durchgeführt werden. Für bestimmte Einsatzgebiete, z.B. für Gießereiformschichten kann daher die erhaltene Suspension ohne weitere Behandlung eingesetzt werden. Ein wesentlicher Nachteil aller bekannten Verfahren besteht darin, daß sie sehr aufwendig sind. Das betrifft besonders die Herstellung der für die Umsetzung erforderlichen Tonmineralfraktionen. Ein weiterer Nachteil ist, daß die eingesetzten Rohstoffe nur ungenugend ausgenutzt werden können. Schließlich besteht ein wesentlicher Mangel darin, daß sich aus vielen Rohstoffen trotz hoher Aufwendungen nur Produkte gewinnen lassen, die ein relativ geringes Quellvermögen aufweisen.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, aus tonmineralhaltigen Rohstoffen auf einfache Weise Organo-Clay-Verbindungen herzustellen, die ein hohes Quellvermögen in organischen Lösungsmitteln aufweisen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Organo-Clay-Verbindungen mit hohem Quellvermögen aus verfügbaren tonmineralhaltigen Rohstoffen und organischen Ammoniumverbindungen bzw. Aminen zu entwickeln, das sich gegenüber den bekannten Verfahren durch geringeren Einsatz von Material, weniger Verfahrensstufen und höhere Leistung auszeichnet. Dabei sollen die organischen Substanzen in fester oder wenigstens in pastöser Form den Tonmineralsuspensionen zugesetzt werden können.

Erfindungsgemäß wird die technische Aufgabe dadurch gelöst, daß die Umsetzung der tonmineralhaltigen Rohstoffe mit den organischen Verbindungen in Gegenwart einer flüssigen Phase in Naßmühlen durchgeführt wird.

Als Naßmühlen eignen sich besonders Kugelmühlen. Die Umsetzung läuft in Rührwerkskugelmühlen bedeutend schneller ab als in Trommelkugelmühlen. In bezug auf das Quellvolumen gibt es optimale Herstellungsbedingungen. Von besonderer Bedeutung ist die Menge des organischen Stoffes, der in das Montmorillonitgitter eingebaut wurde. Das beste Quellvermögen besitzen im allgemeinen solche Stoffe, die der Kationenaustauschkapazität äquivalente Mengen organischer Verbindungen enthalten.

Man kann als flüssige Phase Wasser verwenden. Es ist aber auch möglich, die Umsetzung in Gegenwart eines nichtwässrigen Lösungsmittels bzw. einer Mischung aus Lösungsmittel und Wasser vorzunehmen. Führt man die Umsetzungen in Gegenwart von Wasser durch, ist es erforderlich, nach Ablauf der Reaktion den Feststoff aus der Suspension abzutrennen, zu waschen, zu trocknen und nachzuerkleinern, wobei die Trocknung möglichst bei Temperaturen kleiner als 100°C durchgeführt werden sollte.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, die tonmineralhaltigen Rohstoffe ohne vorherige Aufbereitung einzusetzen. Besonders kostensenkend ist es, den Rohstoff ohne vorherige Klassierung einzusetzen, weil dadurch einmal ein aufwendiger Trennprozeß eingespart werden kann, was zu einer Senkung des spezifischen Rohstoffverbrauchs führt. Arbeiter man in wässrigen Systemen, können die anorganischen Rohstoffe sogar ohne vorherige Trocknung eingesetzt werden, wodurch die Stufe der Trocknung eingespart werden kann.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, den anorganischen Rohstoff in stückiger Form einzusetzen, so daß die Verfahrensstufe der Zerkleinerung des organischen Rohstoffes entfällt.

Natürlich ist es auch möglich, den organischen Rohstoff vor der Umsetzung in der Mühle mit der organischen Verbindung einer Vorbehandlung zu unterziehen. In bestimmten Fällen kann es günstig sein, nur die feindispersen Fraktionen des anorganischen Rohstoffes als Ausgangsprodukt einzusetzen. In solchen Fällen bietet sich die Klassierung in einem Hydrozyklon an. Dabei ist es besonders günstig, die Klassierung so durchzuführen, daß der Überlauf ohne weitere Vorbehandlung als Ausgangsprodukt für die Umsetzung mit der organischen Verbindung eingesetzt werden kann. In bestimmten Fällen kann es erforderlich sein, den natürlichen Rohstoff zunächst einem Kationenaustausch zu unterziehen. Die Umsetzung mit den entsprechenden Lösungen kann sowohl in Aggregaten durchgeführt werden, die dem Naßmahlprozeß vorgeschaltet werden; es ist aber auch möglich, den Ionenaustausch in der Naßmühle durchzuführen, in der dann die Umsetzung mit der organischen Verbindung realisiert wird, wodurch wiederum eine Verfahrensstufe eingespart werden kann.

Als anorganische Rohstoffe eignen sich besonders solche, die einen möglichst großen Gehalt an montmorillonitischen Bestandteilen haben. Für bestimmte Einsatzgebiete können aber auch Rohstoffe verwendet werden, die relativ geringe Gehalte an montmorillonitischen Bestandteilen bzw. andere quellfähige Wechsellegerungsminerale enthalten. So ist es z.B. möglich, aus Friedlander Ton nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Organo-Clay-Verbindungen herzustellen, die in bestimmten Bereichen eingesetzt werden können.

Soll als organische Komponente ein Amin eingesetzt werden, ist es erforderlich, die Tonminerale zunächst in ihrer H-Form zu überführen. Das kann in der Weise erfolgen, daß zu den anorganischen Suspensionen zunächst entsprechende Säuren zugesetzt werden. Wobei die Umsetzung mit den verdünnten Säuren entweder vor der Umsetzung mit den organischen Stoffen erfolgen kann, oder die Umsetzung mit den Säuren kann vor der Umsetzung mit den organischen Verbindungen in der Naßmühle stattfinden.

Als organische Rohstoffe eignen sich primäre, sekundäre und tertiäre Amine, die Salze der entsprechenden Ammoniumverbindungen bzw. die Salze der entsprechenden quartären Verbindungen. Voraussetzung ist, daß die organischen Verbindungen mindestens eine Kohlenwasserstoffkette mit mehr als 5 C-Atomen enthalten. Die organischen Verbindungen

können als feste Stoffe bzw. in pastoser Form den Suspensionen in der Naßmühle zugesetzt werden. Es ist aber auch möglich die organischen Produkte vorher in Flüssigkeiten aufzulösen und diese Lösungen den Suspensionen zuzusetzen. Bei den in Wasser nicht oder schwer löslichen Verbindungen kann es vorteilhaft sein, diese zunächst in organische wasserlösliche Lösungsmittel, vorzugsweise Alkohole, aufzulösen und in dieser Form den wäßrigen Suspensionen zuzusetzen.

Die Umsetzungstemperatur kann in weiten Grenzen variiert werden. Für viele Systeme hat es sich als günstig erwiesen, die Reaktion bei Temperaturen zwischen 50 und 70°C durchzuführen. Ebenso ist es möglich, die Reaktionsdauer in weiten Grenzen zu variieren. Bei Umsetzungen in Trommelkugelmühlen reicht meist eine Verweilzeit von 1 Stunde aus, um Produkte mit guten Eigenschaften herzustellen, verwendet man hingegen Rührwerkskugelmühlen, läßt sich die Reaktionszeit oft auf Werte kleiner als 10 Minuten reduzieren.

Die Umsetzung kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Bei der kontinuierlichen Prozeßführung kann es vorteilhaft sein, die Umsetzungen in mehreren hintereinandergeschalteten Mühlen durchzuführen bzw. zumindest einen Teil der Suspension im Kreislauf zu führen.

Bei der Trocknung der Produkte ist darauf zu achten, daß diese Operation schonend durchgeführt wird. Bei vielen Organo-Clay-Verbindungen ist es vorteilhaft, die Trocknung so durchzuführen, daß die getrockneten Produkte noch einen bestimmten Wassergehalt aufweisen.

#### Ausführungsbeispiel

Das erfundungsgemäße Verfahren soll anhand der folgenden 6 Beispiele näher erläutert werden:

##### Beispiel 1

10g eines DDR-Bentonits, der folgende Zusammensetzung hatte: 0,409kg SiO<sub>2</sub>/kg, 0,164kg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/kg, 0,13kg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/kg, 0,037kg TiO<sub>2</sub>/kg, 0,028kg CaO/kg, 0,012kg MgO/kg mit einem Glühverlust von 20,3% (25–1000°C) und der hauptsächlich aus Montmorillonit bestand, wurden in 89ml destilliertem Wasser suspendiert und 0,5h bei 50°C gerührt. Zu dieser Suspension wurden 311ml einer 0,045molaren Stearyltrimethylammoniummethasulfat-Lösung (technisches Produkt Zabulen EP, VEB Fettchemie Karl-Marx-Stadt) zugegeben. Die Suspension wurde 1h bei 50°C in einem 500-ml-Zweihalskolben gerührt. Danach wurde die Suspension in eine Filternutsche über ein Papierfilter gegeben und der Filterkuchen zweimal mit jeweils 250ml 50°C warmen Wasser gewaschen. Der gewaschene Rückstand wurde 48h bei 60°C getrocknet und auf eine Korngröße < 125µm nachzerkleinert.

Durch diese Umsetzung wurden 13,8mmol des Stearyltrimethylammoniummethasulfates an den Bentonit angelagert. 2g des Produktes wiesen ein Quellvolumen von 24ml in 100ml Nitrobenzenen auf.

Bei gleichem Einsatz der Rohstoffe wurde dieser Bentonit 1h in einem 1,2-l-Mahlbehälter, der zu einem Drittel seines Volumens mit Porzellankugeln mit einem Durchmesser von 10mm gefüllt war, einer Trommelkugelmühle (VEB Keramische Werke Ottendorf-Okrilla) bei 50°C umgesetzt. Die Aufarbeitung der Suspension erfolgte analog. Durch die erfundungsgemäße Umsetzung wurden 13,7mmol des Stearyltrimethylammoniummethasulfates angelagert. Das Quellvolumen von 2g Produkt in 100ml Nitrobenzen betrug 51ml.

##### Beispiel 2

7g eines Bentonits, wie im Beispiel 1 charakterisiert, wurden in 218ml einer 0,045 molaren Stearyltrimethylammoniummethasulfat-Lösung und 32ml Wasser 30s dispergiert. Die so erhaltene Suspension wurde 8 Minuten in einem 0,92-l-Mahlbehälter, der zu 85% seines Volumens mit Glasmühlkugeln mit einem Durchmesser von 3mm gefüllt war, einer vertikal angeordneten Laborspindelmühle des Typs 192AK (VEB Maschinenfabrik Heidenau) bei 50°C umgesetzt. Die Aufarbeitung der erhaltenen Suspension erfolgte analog Beispiel 1. Durch diese Umsetzung wurden 13,7mmol des Stearyltrimethylammoniummethasulfates angelagert. Das Quellvolumen von 2g Produkt in 100ml Nitrobenzen betrug 33ml.

##### Beispiel 3

10g Friedlander Ton, der folgende Zusammensetzung hatte: 0,558kg SiO<sub>2</sub>/kg, 0,184kg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/kg, 0,066kg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/kg, 0,02kg MgO/kg, 0,009kg Na<sub>2</sub>O/kg, 0,006kg CaO/kg mit einem Glühverlust von 8,5% (25–1000°C) und der hauptsächlich aus Montmorillonit-Muskovit-Wechsellegerungsmineralien bestand, wurden in einem 500-ml-Zweihalskolben in 300ml destilliertem Wasser suspendiert und 0,5h bei 50°C gerührt. Zu dieser Suspension wurden 100ml einer 0,045molaren Stearyltrimethylammoniummethasulfat-Lösung gegeben. Die Suspension wurde 1h bei 50°C gerührt. Die Aufarbeitung der Suspension erfolgte analog Beispiel 1. Durch diese Umsetzung wurden 4,4mmol des Stearyltrimethylammoniummethasulfates angelagert. Das Quellvolumen von 2g Produkt in 100ml Nitrobenzen betrug 10ml.

Der gleiche Friedlander Ton wurde erfundungsgemäß umgesetzt, indem 7g des Tones in 67ml einer 0,045molaren Stearyltrimethylammoniummethasulfat-Lösung und 183ml destilliertem Wasser 30s dispergiert wurden. Die so erhaltene Suspension wurde 8 Minuten in einer Laborspindelmühle (Beispiel 2) bei 65°C umgesetzt. Die Aufarbeitung der Suspension erfolgte analog Beispiel 1. Durch die erfundungsgemäß Umsetzung wurden 2,98mmol des Stearyltrimethylammoniummethasulfates angelagert. Das Quellvolumen von 2g Produkt in 100ml Nitrobenzen betrug 17ml.

##### Beispiel 4

10g Bentonit (DDR-Herstellerprodukt), der folgende Zusammensetzung hatte: 0,617·g SiO<sub>2</sub>, 0,177·g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,227·g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,111·g CaO, 0,116·g MgO, 0,012·g Na<sub>2</sub>O, 0,045·g TiO<sub>2</sub> und der hauptsächlich aus Montmorillonit besteht, wurden in einem 500-ml-Zweihalskolben 0,7h bei 50°C unter 1000ml Wasser suspendiert, in 100ml bei 50°C gerührt. Zur weiteren Suspension wurden 305ml einer 0,045molaren Stearyltrimethylammoniummethasulfat-Lösung (technisches Produkt Reformulat, VEB Fettchemie Karl-Marx-Stadt) zugegeben. Die Suspension wurde 1h bei 50°C gerührt und zur weiteren Aufarbeitung (Beispiel 1) verwendet. Durch diese Umsetzung

wurden 14,1 mmol des Dodecylammoniumhydrochlorides angelagert. 2g des Produktes wiesen ein Quellvolumen von 40 ml in 100ml Nitrobenzen auf.

10g Bentovin wurden erfindungsgemäß mit 343 ml einer 0,046molaren Dodecylammoniumhydrochloridlösung und 57 ml destilliertem Wasser bei 55°C 1 Stunde in einer Trommelkugelmühle (Beispiel 1) umgesetzt.

Die Aufarbeitung der Suspension erfolgte analog Beispiel 1. Durch diese Umsetzung wurden 15,3 mmol Dodecylammoniumhydrochlorid angelagert. Das Quellvolumen von 2g Produkt in 100ml Nitrobenzen betrug 65 ml.

#### Beispiel 5

10g Bentovin, wie im Beispiel 4 charakterisiert, wurden mit 297 ml einer 0,045molaren Stearyltrimethylammoniummethasulfatlösung und 103ml destilliertem Wasser in einer Trommelkugelmühle 1 Stunde lang bei 55°C umgesetzt. Die Aufarbeitung der Suspension erfolgte analog zu Beispiel 1. Durch diese Umsetzung wurden 13,4 mmol Stearyltrimethylammoniummethasulfat angelagert. Das Quellvolumen von 2g Produkt in 100ml Nitrobenzen betrug 55 ml.

#### Beispiel 6

Friedländer Ton, wie im Beispiel 3 charakterisiert, wurde mittels Hydrozyklon klassiert. 54 ml der Fraktion < 2 µm (10g Feststoff) wurden mit 244 ml destillierten Wasser 0,5 h bei 50°C in einem 500 ml-Zweihalskolben gerührt. Danach wurden 102 ml einer 0,045molaren Stearyltrimethylammoniummethysulfat-Lösung zugegeben und bei 50°C 1 h unter Rühren umgesetzt. Die Aufarbeitung der Suspension erfolgte analog Beispiel 1. Es wurden 4,52 mmol Stearyltrimethylammoniummethasulfat an den Ton angelagert. 2g des Produkts wiesen ein Quellvolumen von 18 ml in 100 ml Nitrobenzen auf.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wurden 38 ml der Fraktion < 2 µm (7g Feststoff) mit 142 ml destilliertem Wasser und 70 ml einer 0,045 molaren Stearyltrimethylammoniummethasulfat-Lösung in einer Rührwerkskugelmühle entsprechend Beispiel 1 umgesetzt und aufgearbeitet. Es wurden 3,12 mmol Stearyltrimethylammoniummethasulfat an den Ton angelagert. 2g des Produktes wiesen ein Quellvolumen von 18 ml in 100 ml Nitrobenzen auf.

BEST AVAILABLE COPY